

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公告

⑫ 特 許 公 報 (B 2)

昭61-7165

⑬ Int. Cl.⁴ 識別記号 庁内整理番号 ⑭ 公告 昭和61年(1986)3月4日
 A 61 K 7/00 7306-4C
 7/11 7417-4C
 // C 07 C 69/34 6556-4H 発明の数 1 (全6頁)

⑮ 発明の名称 化粧品

⑯ 特 願 昭53-161418

⑰ 公 開 昭55-85510

⑱ 出 願 昭53(1978)12月25日

⑲ 昭55(1980)6月27日

⑳ 発 明 者 小 林 進 横浜市緑区東本郷町848番地
 ㉑ 発 明 者 富 田 健 一 東京都北区岩淵15番9号
 ㉒ 発 明 者 桂 博 二 横浜市港北区富士塚1丁目13番19号
 ㉓ 発 明 者 松 田 伯 横浜市戸塚区元大橋2丁目27番7号
 ㉔ 発 明 者 包 勇 二 町田市南大谷1387番6号
 ㉕ 出 願 人 株式会社資生堂 東京都中央区銀座7丁目5番5号
 ㉖ 代 理 人 弁理士 田所 昭男
 審 査 官 田 中 倫 子
 ㉗ 参 考 文 献 特開 昭51-79731 (JP, A) 特開 昭54-35220 (JP, A)
 特開 昭52-66637 (JP, A) 特公 昭51-27447 (JP, B2)

1

2

⑳ 特許請求の範囲

1 (1) ジベンタエリトリット a モルを、
 (2) 炭素数 2~22 の直鎖脂肪酸 b モル及び
 (3) 炭素数 10~20 の直鎖二塩基酸 c モル
 でエステル化して得られる生成物で、二塩基酸の 5
 酸基を含まない生成物を配合することを特徴とする
 化粧品 (但し、 $b + 2c \leq 6a$)。

発明の詳細な説明

本発明はジベンタエリトリットエステルを配合
 してなる化粧品に関するものであり、色、におい 10
 および安定性に優れ、品質の一定した化粧料の提
 供を目的とする。

化粧品に使用されているワックスとしては固形
 パラフィン、セレンシン、マイクロクリスタリンロウ
 などの炭化水素、ミツロウ、カルナウバロウ、鯨 15
 ロウ、ラノリンなどの天然エステル、硬化ヒマシ
 油などの水添動植物油脂、セタノールなどの高級
 アルコールに大別できる。これらの中で炭化水素
 系のワックスは比較的色、においも良く品質も一
 定している。しかし溶解性にかたよがりがあり普通 20

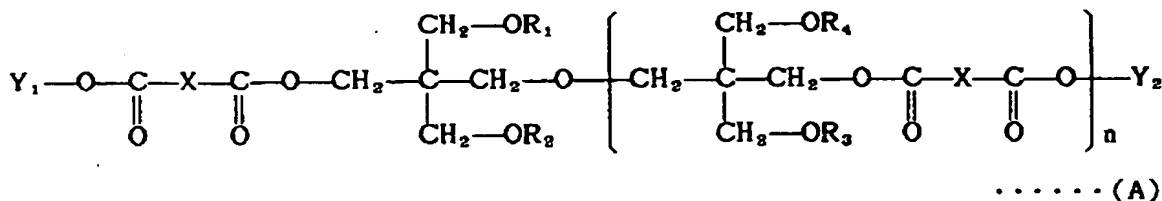
的ワックスとは言い難い。

化粧品の製造に不可欠な溶解性のある比較的極
 性を有するワックスはほとんどが天然ワックスで
 あり、(1)色、においが悪い。(2)極性に偏りがある
 為処方に応じた極性のワックスを選択できない。
 (3)熱安定性が悪い。(4)産地、季節等による品質の
 ばらつきが大きい。(5)結晶性を有する。等の欠点
 を持っている。

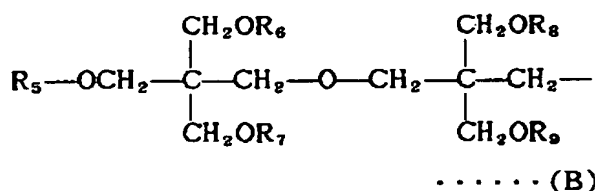
本発明者等はこのような状況をふまえて鋭意研
 究を重ねた結果、ジベンタエリトリットエステル
 を使用することによつて上記の問題点が解決され
 ることを見だし本発明を完成した。

すなわち、本発明は、(1)ジベンタエリエット a
 モルを、(2)炭素数 2~22 の直鎖脂肪酸 b モル及び
 (3)炭素数 10~20 の直鎖二塩基酸 c モルでエステ
 ル化してえられる生成物で、二塩基酸の酸基を含
 まない生成物を配合することを特徴とする化粧料
 (但し、 $b + 2c \leq 6a$ である。)であり、就中、一般
 式(A)

4



(式中、Xは炭素数10~20の直鎖二塩基酸(3)に由来するアルキレン基、Y₁Y₂は式(B)で示される基である。



$R_1 \sim R_9$ はHまたは炭素数2～22の直鎖脂肪酸に由来するアシル基、 n は0以上の整数。)で示されるジベンタエリスリットエステルを配合したことを特徴とする化粧料である。

前記の化合物を化粧料に配合すれば、クリームおよび乳液の場合は結晶析出のない安定性の良い製品が、棒状化粧料の場合は光沢の優れた製品が、ポマードの場合は透明性の良い製品が得られる。通常、エステル系ワックスの多価アルコール母核として使用されるものとして、グリセリン、グリセリン縮合物、エチレングリコール、プロピレングリコール、グリコール縮合物、トリメチロールプロパン、トリメチロールプロパン縮合物、ペンタエリットリット、ペンタエリットリット縮合物、ソルビタン、ソルビット、糖類等があげられるが、特にジペンタエリットリットには次のような利点がある。

- (1) 水酸基がすべて一級水酸基であるので、エステル化反応が進行し易く、副反応も起こり難い。
- (2) ペンタエリトリットおよびその縮合物の中では最も融点が高いので、ペンタエリトリット単量体や3量体以上のものを使用する場合よりも低温でエステル化できる。
- (3) 水酸基の数が多い（6個）ので、何個の水酸基をエステル化するかによつて極性の変化をもたせることができ、処方に応じて最適な化合物が合成できる。

本発明に使用する化合物の合成に使用できる脂

脂肪酸は酢酸からベヘン酸まで、すなわち炭素数2から22までの直鎖脂肪酸であるが、それらの無水物および酸ハライド等の酸誘導体も勿論使用できる。直鎖二塩基酸および直鎖二塩基酸無水物としてはセバシン酸からエイコ酸二酸まで、すなわち炭素数10から20までの直鎖二塩基酸およびそれらの無水物が使用できる。

本発明において、二塩基酸を使用することには
15 以下の如き利点である。

- (1) 生成物 1 分子中の水酸基の数は二塩基酸を使用しない場合に比べて更に多くなるので、極性の変化の余地を一段と大きくでき、処方の方の広がりも大きくなる。
- 20 (2) 使用する他のオイルやワックスの極性に合わせて、最適の極性の化合物が合成できる。
- (3) 非晶性が更に増大する。

本発明に使用するジベンタエリトリットエステルは直鎖脂肪酸、直鎖二塩基酸およびジベンタエリトリットを公知の方法でエステル化して得られる。エステル化には、例えば酸ハライドを利用する方法、エステル基交換法、無触媒および触媒存在下、常圧または減圧下でジベンタエリトリットの直鎖脂肪酸部分エステルを合成した後、更に二塩基酸でエステル化する方法、その逆の方法、および、ジベンタエリトリット、直鎖脂肪酸、二塩基酸を同時に反応させてエステル化する方法等が採用できる。

最後の方法で合成される生成物は一般式(A)で表
35 わされる線状の連鎖構造を持つものを含む
が、この他に三次元の網状構造をもつものも含
有する。当然のことながら、これらのジペンタエ
リトリットエステルを合成するに際して、2種以
上の直鎖脂肪酸や2種以上の二塩基酸を併用す
40 ることも可能である。

次に本発明に係るジペンタエリトリットエステルの合成例を示す。

合成例 1

攪拌機、溫度計、窒素ガス吹込管および水分離

5

6

器を備えた4つ口フラスコにジベンタエリトリット0.06モル、ジベンタエリトリットヘキサセタート0.12モルおよび酢酸ナトリウム0.008モルを加え、160~220°Cで2時間攪拌した後、セバシン酸0.15モルを加え150~250°Cにて計算量の水が水分離器にたまるまで反応を行い、常法にて脱臭・脱色した。

合成例 2

* 攪拌機、温度計、窒素ガス吹込管および水分離器を備えた4つ口フラスコにジベンタエリトリット、脂肪酸、二塩基酸および全仕込量に対して、0.3%のバタールエンズルホン酸を加え130~250°Cにて計算量の水が水分離器にたまるまで反応を行い、常法にて脱臭・脱色した。

以上の方法で合成した化合物を表1に示す。

表 1 合成例に従つて合成した化合物

No	合 成 法	合 成 に 使 用 し た 原 料 (モ ル)	
		ジベンタエリトリット	そ の 他
1	合 成 例 1	0.06	ジベンタエリトリットヘキサセタート (0.12) セバシン酸 (0.15)
2	・ 2	0.06	ラウリン酸 (0.12) エイコサン二酸 (0.03)
3	・ 2	0.09	ステアリン酸 (0.09) セバシン酸 (0.06)
4	・ 2	0.06	ステアリン酸 (0.12) セバシン酸 (0.04)
5	・ 2	0.08	ステアリン酸 (0.16) セバシン酸 (0.04)
6	・ 2	0.06	ステアリン酸 (0.12) タブシン酸 (0.04)
7	・ 2	0.06	ステアリン酸 (0.12) タブシン酸 (0.03)
8	・ 2	0.06	ベヘン酸 (0.12) セバシン酸 (0.04)
9	・ 2	0.06	ベヘン酸 (0.12) セバシン酸 (0.03)
10	・ 2	0.06	ベヘン酸 (0.12) タブシン酸 (0.03)

主たる成分の構造 (一般式(A)※)				融 点 (°C)
$R_1 \sim R_4$	$R_5 \sim R_9$	X	n	
全て $CH_3 CO$	4個が $CH_3 CO$ 他はH	$C_8 H_{16}$	4	(粘稠性の液体)
2個が $C_{11} H_{23} CO$ 他はH	同 左	$C_{18} H_{36}$	0	39~46
1個が $C_{17} H_{35} CO$ 他はH	同 左	$C_8 H_{16}$	1	58~70
2個が $C_{17} H_{35} CO$ 他はH	同 左	$C_8 H_{16}$	1	46~47
	2個が $C_{17} H_{35} CO$ 他はH	$C_8 H_{16}$	0	47~49
2個が $C_{17} H_{35} CO$ 他はH	同 左	$C_{14} H_{28}$	1	49~50
	2個が $C_{17} H_{35} CO$ 他はH	$C_{14} H_{28}$	0	49~50
2個が $C_{21} H_{43} CO$ 他はH	同 左	$C_8 H_{16}$	1	60~61
	2個が $C_{21} H_{43} CO$ 他はH	$C_8 H_{16}$	0	61~63
	2個が $C_{21} H_{43} CO$ 他はH	$C_{14} H_{28}$	0	60~61

※ Yは全て(B)で示される基である。

なお、表1に示したジベンタエリトリットエステルの溶解性及びにおい評価についての試験結果 40は表2の通りである。

7

8

表 2

表 1 の 化 合 物 No.		ヒマシ油に 対する溶解性	におい評価 ^b
1		○	2.4
2		○	2.5
3		○	2.7
4		○	2.7
5		○	2.7
6		○	2.7
7		○	2.7
8		○	2.9
9		○	2.9
10		○	3.0
比較 物質	ワセリン	×	2.1
	固型パラフィン (融点60℃)	×	2.6
	キャンドリラロウ	×	0.0
	カルナワバロウ	×	0.1

a) ヒマシ油8gに、表2の化合物2gを加え、70℃で攪拌したときの状態を観察した。

○……………透明に溶解
×……………溶解せず

b 表2の化合物10gを90℃で溶解し、リナロールの5%W/Vエタノール溶液0.1mlを加えて1分間攪拌する。室温になる迄放置後、10名の専門パネルによつて各化合物のにおいを4段階法で評価した。においの評価は下記の基準による(表に示した数値は10名の評価の平均値を示す。)

- 3 原料臭は感じられない
2 わずかに原料臭を感じる
1 原料臭を感じる
0 強い原料臭を感じる

上掲の試験結果から明らかな通り、本発明に用いられるジベンタエリトリットエステルは、溶解性に優れ且つ無臭であるので、化粧品原料として最適である。

次に本発明の化粧品について、実施例によつて具体的に説明する。

実施例 1 クリーム

下記のA成分を混合し70℃に保つ(水相)。B成分を混合し、加熱、溶解して70℃に保つ(油

相)。水相に油相を加え予備乳化を行い、ホモミキサーで均一に乳化し、かきまぜながら冷却する。このクリームは経日での結晶析出がなかった。

5 処 方

A	プロピレングリコール	5.0%
	精製水	30.0
B	ジベンタエリトリットエステル (表1のNo.5)	5.0
10	ミツロウ	10.0
	水添ラノリン	8.0
	スクワラン	37.5
	グリセリンモノステアレート	2.0
	ポリオキシエチレン(20モル) ソルビタンモノラウレート	2.0
15	香 料	0.5
	防腐剤	適量
	酸化防止剤	適量

実施例 2

20 乳 液

下記のA成分を混合し70℃に保つ(水相)。B成分を加熱、溶解して70℃に保つ(油相)。水相に油相を加え予備乳化を行ない、ホモミキサーで均一に乳化し、乳化後かきまぜながら30℃まで冷却する。この乳液は経日での結晶析出がなかった。

処 方

A	ポリエチレングリコール1500	3.0%
	トリエタノールアミン	1.0
30	精製水	74.5
B	ジベンタエリトリットエステル (表1のNo.1)	1.5
	セチルアルコール	1.5
	ステアリン酸	2.5
35	ワセリン	5.0
	流動パラフィン	8.5
	ポリオキシエチレン(10モル) モノオレート	2.0
	香 料	0.5
40	防腐剤	適量

実施例 3

口 紅

下記の成分を75~85℃で加熱、溶解、攪拌後、型に流し込み冷却する。

この口紅は良い光沢を示した。

処 方

オリーブ油	4.0
2 オクチルドデカノール	4.0
ヒマシ油	7.0
ジペンタエリトリットエステル	70.0

(表 1 の No. 2)

カルナウバワックス	10.0
色 材	5.0
香 料	適量
酸化防止剤	適量

なお、表 1 の No. 2 のジペンタエリトリットエステルの代りに、表 1 の No. 1 のジペンタエリトリットエステルを用いて、上記の処方にて口紅を調製した。

得られた 4 種の口紅の光沢を、10 名の専門パネルによつて 5 段階法で評価した結果、表 3 の通りであつた (表にした数値は 10 名の評価の平均値である。)

表 3

化 合 物 名	光 沢
表 1 の 1	3.5
2	3.4
対 照 の 化 合 物 c)	2.9

光沢の評価は下記の基準による。

- 4 光沢が非常に良い
- 3 光沢が良い
- 2 光沢が普通
- 1 光沢が悪い
- 0 光沢が非常に悪い

c 合成例 1 において、ジペンタエリトリット 0.06 モルをペンタエリトリット 0.09 モルに、ジペンタエリトリットヘキサアセタート 0.12 モルをペンタエリトリットテトラアセタート 0.09 モルにそれぞれ置換して反応させた生成物であり、粘稠性の液体であつた。

実施例 4

ファウンデーションスチック

下記処方により、次の様にしてファウンデーションスチックを調製した。

粉末部をよく混合し、流動パラフィンの一部とソルビタンセスキオレートを加えたホモキサーで均一に分散し、他の成分を加熱、溶解してこれ

に加えてよくかきまぜる。これを容器に流し込み冷却する。ここで得られたファウンデーションスチックは良い光沢を有していた。

処 方

5 二酸化チタン	20.0%
カオリン	10.0
雲母末	10.0
亜鉛華	4.5
酸化鉄 (赤)	1.4
酸化鉄 (黄)	4.0
酸化鉄 (黒)	0.1
固形パラフィン	5.0
ジペンタエリトリットエステル	5.0

(表 1 の No. 8)

15 流動パラフィン	32.0
イソプロピルミリステート	5.0
ソルビタンセスキオレート	3.0
香 料	適量

表 1 の No. 8 のジペンタエリトリットエステルの代りに、表 1 の No. 3 ~ No. 10 のジペンタエリトリットエステルを用いて、上記処方にてファウンデーションスチックを調製した。

得られた 8 種のファウンデーションスチックの光沢を、10 名の専門パネルによつて 5 段階法で評価した。結果を表 4 に示す。

(表に示した、数値は 10 名の評価の平均値である。)

表 4

化 合 物 名	光 沢
表 1 の 3	3.7
4	3.7
5	3.7
6	4.0
7	4.0
8	3.8
9	3.8
10	4.0
対 照 の 化 合 物 d)	2.7

光沢の評価は下記の基準による。

- 4 光沢が非常に良い
- 3 光沢が良い
- 2 光沢が普通
- 1 光沢が悪い
- 0 光沢が非常に悪い

11

d 合成例2に従つて、ペンタエリトリット0.08モル、ステアリン酸0.16モルおよびセバシン酸0.04モルを反応させた生成物であり、融点42～47℃であつた。

実施例 5

チツク

下記のA成分を混合し加熱、溶解する。これにB成分を加え型に流し込み冷却する。このチツクは良い光沢を有していた。

処 方

A ジベンタエリトリットエステル 10.0%
(表1のNo.10)

ヒマシ油 86.0

酸化防止剤 適量

B.香 料 4.0

染 料 適量

実施例 6

ボマード

下記のA成分を混合し加熱、溶解する。これにB成分を加え冷却する。このボマードは良い透明 20
性を示した。

処 方

A ジベンタエリトリットエステル 20.0
(表1のNo.4)

ヒマシ油 78.0 25

酸化防止剤 適量

B 香 料 2.0

染 料 適量

上記処方A中のジベンタエリトリットエステルに対して、次の方法で対照の化合物e及び化合物 30
fを合成した。

対照の化合物 e

合成例2において、ジベンタエリトリット、脂肪酸、二塩基酸の代りに、グリセリン0.06モル、ステアリン酸0.06モル及びセバシン酸0.04モルを 35
用いて反応させた。

反応生成物の融点は50～56℃であつた。

12

対照の化合物 f

攪拌機、温度計、窒素ガス吹込管および水分離器を備えた4つ口フラスコにジベンタエリトリット0.06モル、ステアリン酸0.12モルおよび全仕込 5
料に対して、0.3%のバトールエンスルホン酸を加え150～250℃にて0.12モルの水が水分離器にたまるまで反応させた後、0.04モルのアジピン酸を加え120～250℃にて0.08モルの水の水分離器にたまるまで反応を行い、常法にて脱臭・脱色した。 10
この化合物の融点は、49～54℃であつた。

実施例6において、ジベンタエリトリットエステルの代りに対照の化合物e、対照の化合物fを用いてボマードを調製した。

これらの調製物の評価を、男性専門パネル20名の 15
実使用テストにより行つた。
結果を表5に示す。

表 5

特 性	透 明 性	整 髪 力
試 料		
実 施 例	3.8	3.7
対照の化合物(e)によるボマード	2.2	2.5
対照の化合物(f)によるボマード	2.8	3.1

透明性、整髪力の評価は、下記の基準による。

- 4 非常に良い
- 3 良い
- 2 普通
- 1 やや劣る
- 0 劣る

とした時の平均点である。

表4の結果から明らかな通り、本発明の化粧料は、従来の対照のものに比べて、非常に優れていた。